

# 反应萃取结晶一步法生产硫酸钾\*

厦门大学化学工程系 黎四芳 林海青

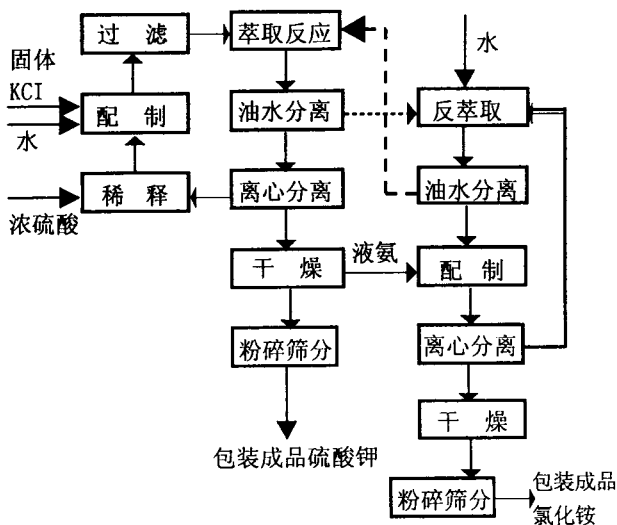
硫酸钾是无氯钾肥的主要品种,特别适用于忌氯的茶叶、烟草、糖类和果类等经济作物。我国目前氮肥和磷肥的生产比例已基本能适合农业生产发展的需求,但钾肥的缺口越来越大,尤其是硫酸钾。我国硫酸钾年需求量在  $10 \times 10^4 \text{t}$  以上,但目前产量只有  $2 \times 10^4 \text{t}$ ,每年需从国外大量进口以弥补国内供需缺口。据海关统计,仅1998年1~10月,进口量即达  $4.5 \times 10^4 \text{t}$ 。预计2000年硫酸钾的需求量将达到  $1.5 \times 10^5 \text{t}$ ,因此硫酸钾产品的市场容量极大,发展前景诱人。此外,发展硫酸钾生产还得到国家政策的积极扶持。

近几年,国内硫酸钾生产发展迅速。1990年以前我国尚无硫酸钾生产,而到1999年生产厂家发展到数十家,其中包括最近投产的合资企业厦门青上化工有限公司。总生产能力达到  $4 \times 10^4 \text{t/a}$ ,但其中不少企业或者长期不能顺利投产,或投产后生产不能正常运行,难以实现预期的经济效益,实际年产量仅  $2 \times 10^4 \text{t}$ ,主要原因在于现有的生产方法存在种种问题。目前工业上从氯化钾生产硫酸钾有3种方法:复分解法、缔置法和引进的台湾青上公司的曼海姆法,其中复分解法转化率低,产品质量难以控制,且采用该法上马的项目是否能赢利还深受不同地区原料价格差别的影响,难以推广。缔置法投资少、成本低、产品质量高,但工业化生产时易结盐、堵塞,使生产作业连续化十分困难。至于曼海姆法,则需在高温下进行,全套设备均为引进,国产化困难,设备腐蚀严重,投资大(万吨级装置需投资3500万元左右),成本高,另副产大量盐酸,有废渣、废酸不易处理。

我们在福建省自然科学基金资助下,研究开发硫酸钾生产新技术,提出了反应萃取结晶一步法生产硫酸钾的新工艺,即以稀硫酸和氯化钾为原料,在常温下采用自行开发的复合萃取剂一步反应萃取结晶制取硫酸钾,反应、萃取和结晶3个过程在同一设备中同时进行,无需加热浓缩即得固体硫酸钾。使用过的萃取剂经氨水反萃,一方面能有效地回收萃取剂以便重复使用,另一方面还能同时联产农用氮肥氯化铵。整个过程闭路循环,基本无三废排放。制得的硫酸钾产品符合国标优等品的质量标准,副产品氯化铵符合农用氮肥标准。

## 1 工艺流程图

工艺流程简图见图1。图中实线表示水相,虚线表示



\*福建省自然科学基金资助项目,编号B96005

(穿刺活检)和生化学(血清分析)检查综合评价,并进行跟踪随访。结果表明,本组病例治疗后未见肝功能明显损伤,未出现肝穿大出血、胆瘘、腹膜炎等严重并发症,没有一个月内病情恶化者,副作用明显轻于经股动脉介入栓塞化疗和瘤内无水酒精注射治疗。患者经二次以上治疗后,肿瘤体积缩小50%以上者达71.4%,1年生存率为73%,生存期最长已达4年。本项目采用的光辐照方式,可在保证肿瘤各部分和边界区获得足够光剂

量的同时,尽可能减少正常肝组织接受的光剂量,实现高度安全性和有效性兼备的目的,突破了“肝脏是光动力治疗禁区”的观点,为光动力疗法拓展了一个重要的应用新领域。经专家鉴定,该成果达到国内领先水平,并获得1998年度福建省科技进步三等奖和福建省医药卫生科技进步一等奖。目前,项目组正在加紧进行第二阶段临床研究,进一步扩大治疗例数,完善并规范技术方法,为其推广应用提供充分依据。△

有机相。本工艺流程可分为原料配制、萃取和反萃取3个工序。

### 1.1 原料配制工序

将硫酸钾母液抽至计量罐,经计量后加入稀释罐,边搅拌边加入浓硫酸,接着用耐酸泵抽至配制罐中,开始搅拌,投入氯化钾固体并加入经计量的水,继续搅拌。然后用耐酸泵通过板框压滤机过滤,滤液用于萃取反应,滤饼为原料氯化钾中的固体不溶物和其中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与硫酸生成的硫酸钙、硫酸镁沉淀。配制液的过滤不仅可提高产品硫酸钾的纯度,也可减少有机溶剂的损耗量。

本工序避免了98%的浓硫酸与有机相直接接触,有效防止有机相被磺化或氧化,确保有机溶剂能长期运转,同时也不使浓硫酸和氯化钾固体直接接触,防止局部产生氯化氢气体。

### 1.2 萃取工序

经回收的有机溶剂抽至萃取结晶反应器内,边搅拌边抽入配制液,充分反应后进行油水相分离,油相到反萃取工序去回收萃取剂,分离得到的水相和固相经过离心分离,干燥、粉碎筛分可得优质硫酸钾成品。

有机相需定期计量并补加入新鲜有机溶剂。

### 1.3 反萃取工序

用氨水与负载有盐酸和少量硫酸的有机溶剂接触反应,氨水可有效地反萃出盐酸和硫酸,生成的氯化铵和硫酸铵沉淀出来,然后进行油水相分离,有机相到萃取工序。水相和固相经离心分离后,干燥、粉碎筛分可得农用氮肥。

## 2 经济分析和评价

本工艺建成年产  $1 \times 10^4 \text{t}$  的装置的总投资为 1 460 万元(设备投资为 600 万元)。工艺的原料消耗定额及生产成本估算如下表 1 所示。表中各物质价格来自期刊“上

海化工”(1998 年底至今)。

硫酸钾的出厂价按 2 350 元/t 计,则  $1 \times 10^4 \text{t/a}$  的装置的年利税值为:

$$(2350-1531.9) \times 1 = 818.1 \text{ (万元)}$$

投资回收期为  $1460/818.1=1.78$  年。本工艺若用来处理含硫酸或含钾废水,既可回收处理废水,也可节省原料硫酸,从而降低生产成本,获得更好的经济效益。

反应萃取结晶一步法生产硫酸钾工艺流程简单,投资少,常温常压下进行,避开浓硫酸下反应,操作方便,萃取剂损失少,溶液闭路循环,基本无三废排放,无需专门建设环保设施,因此符合环境友好的要求,是一种绿色化工工艺。主产品硫酸钾及副产品氯化铵纯度高,投资回收率亦高。值得一提的是本工艺对原料要求不高,适应性强,如含硫酸或含钾废水,也可采用。因此,与复分解法、曼海姆法和缔置法相比,新工艺有显著的优点,前景光明。

### 参考文献

1. 黎四芳,张俊弘,林海青.反应萃取法制硫酸钾.97福建省化工学会优秀论文.
2. 黎四芳,张俊弘,林海青.反应萃取制备硫酸钾的研究.厦门大学学报(自然科学版),1997,36(2).
3. 黎四芳,林海青.正交法研究烷基叔胺对硫酸、盐酸的萃取分离.厦门大学学报(自然科学版),1999,38(3).
4. 林海青,黎四芳.从氯化钾和硫酸一步萃取制取硫酸钾新工艺的研究, 8 第九届全国化学工程科技报告会论文集.1998:494~497.
5. 叶树滋,对硫酸钾生产方法的探讨.广东化工,1997,(4).
6. 黎四芳,林海青.反应萃取结晶一步法制取硫酸钾的研究,化肥工业.待发表.△

表 1  $10\ 000 \text{t/y}$  反应萃取结晶法生产硫酸钾的成本估算

	消耗量	单价(元)	成本(元)	备注
氯化钾(t)	0.856	1 240	1 061.4	98%
浓硫酸(t)	0.587	630	369.8	98%
有机相(t)	0.001	19 900	19.9	
液氨(t)	0.196	1 200	235.2	99%
水(t)	1	0.5	0.5	
电(kw·h)	60	0.9	54	
低压蒸汽(t)	1	80	80	
包装袋(个)	33	2	66	50kg 袋装
氮肥(t)	-0.634	900	-570.6	
小计			1 316.2	
设备折旧费			60	按 10%折旧
工人工资			78.7	需 82 人,每人 800 元/月
管理费			77	以生产成本的 5%计算
总计			1 531.9	